

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06293519 A**

(43) Date of publication of application: **21.10.94**

(51) Int. Cl

C01G 23/04

B01J 21/06

B01J 35/02

(21) Application number: **05200259**

(22) Date of filing: **20.07.93**

(30) Priority: **28.07.92 JP 04220677**
18.12.92 JP 04355716
21.12.92 JP 04356212
10.02.93 JP 05 45872

(71) Applicant: **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**

(72) Inventor: **OKADA MIZUHO**
TOMONARI MASANORI
HIROTA SATOYUKI

(54) PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE PARTICLES AND FILM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a titanium oxide excellent in a crystalline property and also remarkably excellent in various characteristics by performing a hydrothermal treatment for a suspension dispersed with fine titanium oxide particles in high degree and to obtain a titanium oxide film having less cracks and having strong adhesiveness with a supporting body by using the titanium oxide.

CONSTITUTION: The suspension of the fine titanium oxide particles is adjusted at 2pH4 or 3pH9 and consequently the suspension is hydrothermal treated at 3 100°C and the fine titanium oxide particles are grown in

the crystal to obtain the titanium oxide particles. The obtained titanium oxide particles are applied to a supporting body and the coated supporting body is baked to fix the particles on the supporting body and the titanium oxide film is obtained.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

machine translation attached

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293519

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04	C			
B 0 1 J 21/06	Z A B A	8017-4G		
35/02	J	8017-4G		

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-200259	(71)出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22)出願日	平成5年(1993)7月20日	(72)発明者	岡田 瑞穂 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
(31)優先権主張番号	特願平4-220677	(72)発明者	友成 雅則 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
(32)優先日	平4(1992)7月28日	(72)発明者	廣田 智行 滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原 産業株式会社中央研究所内
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-355716		
(32)優先日	平4(1992)12月18日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平4-356212		
(32)優先日	平4(1992)12月21日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化チタンの粒子と膜の製造方法

(57)【要約】

【構成】本願発明は、酸化チタン粒子および酸化チタン膜の製造方法に関する。酸化チタン微粒子の懸濁液を特定のpH領域で100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させることにより本願発明の酸化チタン粒子を製造する。また、このようにして得られた酸化チタン粒子を水に懸濁液させ、さらに特定のpHに調整した後、該懸濁液を支持体に塗布し、次いで焼成して酸化チタン粒子を該支持体上に固着せしめることにより本発明の酸化チタン膜を製造する。

【効果】本発明で得られる酸化チタン粒子および酸化チタン膜は、顔料、紫外線吸収剤、フィラー、光学材料、電子材料、光電変換材料、装飾用材料、触媒、光触媒、触媒担体、吸着剤、バイオリアクターなどに用いられる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化チタン微粒子を結晶成長させて酸化チタン粒子を得、得られた酸化チタン粒子を支持体に塗布し、塗布した支持体を焼成して支持体上に粒子を固着せしめることを特徴とする、酸化チタン膜の製造方法。

【請求項2】酸化チタン粒子の平均粒径が10～100nmである、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項3】酸化チタンの微粒子を200～600℃の温度で加熱して、該微粒子を結晶成長させて酸化チタン粒子を得、次いで得られた酸化チタン粒子を支持体に塗布し、塗布した支持体を成長時の加熱温度以上の温度で焼成して該支持体上に粒子を固着せしめる、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項4】酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させる、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項5】酸化チタン微粒子の懸濁液のpHを4以下または9以上に調整し、次いで、該懸濁液を100℃以上の温度で水熱処理して、該酸化チタン微粒子を結晶成長させる、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項6】ルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させる、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項7】硫酸チタニルを加水分解して酸化チタン微粒子を得、次いで、得られた酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させる、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項8】酸化チタン粒子の懸濁液のpHを4以下または9以上に調整した後、該懸濁液を支持体に塗布し、次いで焼成して酸化チタン粒子を該支持体上に固着せしめる、請求項1に記載の酸化チタン膜の製造方法。

【請求項9】酸化チタン微粒子の懸濁液のpHを4以下または9以上に調整し、次いで、該懸濁液を100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させることを特徴とする、酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項10】ルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させることを特徴とする、実質的にルチル型酸化チタンからなる酸化チタン粒子の製造方法。

【請求項11】硫酸チタニルを加水分解して酸化チタン微粒子を得、次いで、得られた酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して、該微粒子を結晶成長させることを特徴とする、実質的にアナタース型酸化チタンからなる酸化チタン粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化チタン粒子および酸化チタン膜の製造方法に関し、さらに詳細には顔料、紫

外線吸収剤、フィラー、光学材料、電子材料、光電変換材料、装飾用材料、触媒、光触媒、触媒担体、吸着剤、バイオリアクターなどに用いられる酸化チタン粒子および酸化チタン膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン粒子は顔料、紫外線吸収剤、フィラーなどに有用なものである。また、酸化チタン粒子を支持体に固着させてなる酸化チタン膜は、酸化チタンの光半導体特性を利用して光触媒、センサ素子あるいは太陽電池などの半導体電極用材料として、また、その誘電性を利用して封止用材料として有用なものである。また、酸化チタン膜は光の反射率が高く、その反射色調が美しいシルバー調であることから、熱線反射ガラス用材料や装飾用材料として、さらに、酸化チタン膜の多孔性を利用して触媒、光触媒、触媒担体、吸着剤、バイオリアクターなどにも用いられるものである。酸化チタン膜を製造するには、たとえば、チタニウムイソプロポオキシドなどを含む溶液に支持体を浸漬し、引き上げた後、支持体を高温に加熱して成膜する方法、高温の支持体表面に四塩化チタンの蒸気を吹きつけて成膜する方法、高温の支持体表面にチタニウムアセチルアセトナート、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を含む溶液を吹きつけて成膜する方法などが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術の方法では、チタン化合物を支持体上で反応させて酸化チタン膜を生成させる方法であるため、得られる酸化チタン膜を構成する酸化チタン一次粒子の大きさは数nmであり、焼結時にこの酸化チタン粒子の体積収縮が起こり、生成した膜にクラックが生じやすい。クラックが生じた膜は、支持体から剥がれやすく、耐久性や耐摩耗性が低い。酸化チタン膜の光学的な特性などが低下するという問題がある。しかも、従来技術の方法では、特に光電変換材料、触媒、光触媒、吸着剤などに適した、膜厚が厚く、比表面積の大きい多孔質の酸化チタン膜は得られ難い。さらには、従来技術の方法では、有機溶媒やチタン化合物などの蒸気による作業環境の悪化や着火などの作業の危険性を伴いやすいなどの問題もある。

【0004】本発明の目的は、結晶性に優れ、かつ、種々の特性にも極めて優れた酸化チタン粒子を提供することにある。さらに、もう一つの目的は、クラックが少なく、支持体との接着性が強固な酸化チタン膜を提供することにある。

【0005】本発明は、酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理する方法において、(1)ルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子の懸濁液(2)硫酸チタニルを加水分解して得られるアナタース型酸化チタン含有した酸化チタン微粒子の懸濁液或いは(3)前記酸化チタン微粒子の他にメタチタン酸やオルトチタン酸の含水酸化チタン微粒子等の各種の酸化チタン微粒

子を高度に分散させた懸濁液、を用いて水熱処理する酸化チタン粒子の製造方法である。更に、酸化チタン粒子を用いて支持体上に酸化チタン膜を製造する方法である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、支持体との接着性が強く、光学的特性などにも優れた酸化チタン膜を得るべく研究した結果、(1) 酸化チタン微粒子の結晶を成長させてなる酸化チタン粒子を用いることにより、成膜時の酸化チタン粒子の体積収縮を少なくすることができ、クラックの発生が少なく、支持体との接着性が改善されること、(2) 固着させる酸化チタン粒子は、その平均粒子径が10～100nm、好ましくは10～30nm、特に好ましくは15～25nmのものが支持体との接着性にすぐれているため望ましいこと、

(3) 酸化チタン微粒子の結晶を成長させる方法としては、(a) 酸化チタン微粒子を200～600℃の温度で加熱する方法、(b) 酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理する方法、(c) 酸化チタン微粒子を高度に分散させたものを100℃以上の温度で水熱処理する方法があり、これらは酸化チタン微粒子の結晶を均一に成長させることができるため好ましいこと、特に、前記(b)の方法において、ルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子や硫酸チタニルを加水分解し、次いで、得られた酸化チタン微粒子を水熱処理する方法が好ましいこと、さらに、(4) 酸化チタン微粒子の結晶を成長させて得られた酸化チタン粒子を支持体に固着させて酸化チタン膜を形成する際、該酸化チタン粒子を高度に分散させた懸濁液とすることにより、酸化チタン膜の充填度を高めることができ、支持体との接着性がより一層改善されることなどを見出し、本発明を完成した。

【0007】本発明において、「酸化チタン」とは、アナタース型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸等の各種の酸化チタンあるいは含水酸化チタンを意味する。また、

「酸化チタン微粒子」とは、その平均粒子径が3～20nm、好ましくは5～15nmの微細なものを意味し、この微粒子の結晶を成長させて、その平均粒子径が10～100nm、好ましくは10～30nm、特に好ましくは15～25nmとなったものを「酸化チタン粒子」と称している。このような酸化チタン微粒子は、たとえば、従来法に従って硫酸チタニル、塩化チタン、酢酸チタン、チタンアルコキシドなどのチタン化合物を、必要に応じてシードの存在下、加水分解したり、中和したりして得られる。このようにして得た酸化チタン微粒子はその後、硫酸根、塩素根やアルカリなどの不純物を除去するために分別し、洗浄するのが好ましい。

【0008】本発明において、「ルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子」とは、X線回折像において

ルチル型結晶と同一する酸化チタンの微細な粒子を0.5～50重量%、好ましくは1～30重量%含有し、残部のほとんどが非晶質である酸化チタンをいう。これに相当するものには、二酸化チタン顔料を製造する際に使われるルチル転位促進シードが挙げられる。このルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子は、たとえば、硫酸チタニル、酢酸チタン、四塩化チタンなどのチタン化合物を必要に応じて核晶の存在下、アルカリで中和したり、加水分解したりして沈殿物を得、次いで該沈殿物を、必要に応じてアルカリを添加し加熱した後、塩酸、硝酸などの無機酸またはクエン酸などの有機酸を添加し50℃以上沸点以下の温度で熟成したり、塩化チタンを、pHが4～7の範囲でアルカリで中和したり、塩化チタンを、塩酸濃度が11%以上の条件下で加熱して加水分解したり、塩化チタンを気相で熱分解酸化したりして得られる。

【0009】また、「硫酸チタニルを加水分解して得られる酸化チタン微粒子」とは、硫酸チタニルを60～110℃、特に80～110℃の温度に加熱して加水分解して得られる、アナタース型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子を言う。このものは、僅かに非晶質酸化チタンを含有するものの、ほとんどがX線回折像においてアナタース型結晶と同一する酸化チタンを含有するものである。

【0010】加水分解時の加熱温度が60℃より低いと硫酸チタニルの加水分解が充分行われなかったり、加水分解に長い時間がかかったりするため好ましくない。溶液中の硫酸チタニルの濃度や加熱時間は適宜設定できるが、TiO₂に換算して50～250g/lの硫酸チタニル濃度が適当であり、また、1～10時間程度の加熱時間が適当である。加熱時の圧力は通常大気圧で行うのが好ましいが、加圧下で行ってもよい。また、前記硫酸チタニルの溶液に必要なに応じて、シードを存在させることもできる。このようにして得られた酸化チタン微粒子を分別し、洗浄して、硫酸根などの不純物を除去するのが好ましい。

【0011】さらに、本発明において、「酸化チタン微粒子を高度に分散させた懸濁液」とは、酸化チタン微粒子の懸濁液に酸を存在させてpHを4以下、好ましくは2以下、または酸化チタン微粒子の懸濁液にアルカリを存在させてpHを9以上、好ましくは10以上として酸化チタン微粒子を分散させたり、あるいは、酸化チタン微粒子の粉末を粉砕機で粉砕した後懸濁液とし、懸濁液中の酸化チタン微粒子を粉砕機や分級機で粉砕しながら懸濁させたり、分散剤を懸濁液中に存在させたりして得られるものである。

【0012】前記の酸またはアルカリを存在させる場合、懸濁液のpHが4より高く9より低いと酸化チタン微粒子が分散し難く、コロイド溶液とすることができないため好ましくない。懸濁液のpHを4以下にするに

10

20

30

40

50

は、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、炭酸などの無機酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸、乳酸などの有機酸の少なくとも一種を適宜選択して加える。本発明において使用する酸としては、塩酸或いは硝酸が望ましい。懸濁液のpHを9以上にするには、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、アミン類などのアルカリの少なくとも一種を適宜選択して存在させる。粉碎機を用いる場合の粉碎機としては、サンドミル、ボールミル、ヘンシェルミキサー、ペイントシェイカーなどの湿式粉碎機が好ましい。分散剤を用いる場合の分散剤としては、たとえば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウムなどの無機分散剤、ポリカルボン酸ナトリウム塩、ポリエチレングリコール、アセチルアセトンなどの有機分散剤が挙げられる。これらの分散剤は一種または二種以上を適宜選択して用いることができる。本発明においては、有機分散剤を用いるのが特に好ましく、特に、有機分散剤の中でもオロタン850（商品名 ローム アンド ハース社製）などのポリカルボン酸ナトリウム塩やポリエチレングリコールが好ましい。これらの分散剤は、酸化チタン微粒子の懸濁液を支持体に塗布するまでに適宜加えて懸濁液中に存在させることができ、この添加量は、酸化チタン微粒子の重量に対して分散剤の有効成分が0.1~40重量%程度が適当である。本発明においては、酸化チタン微粒子の懸濁液に酸を存在させてpHを4以下、好ましくは2以下、または酸化チタン微粒子の懸濁液にアルカリを存在させてpHを9以上、好ましくは10以上として酸化チタン微粒子を分散させる方法が好ましい。

【0013】本発明において、水熱処理は酸化チタン微粒子の懸濁液或いは高度に分散させた懸濁液を100℃以上、好ましくは100~250℃の温度に加熱することにより行う。この水熱処理により、酸化チタン微粒子の結晶を成長させ、その平均粒子径が10~100nm、好ましくは10~30nm、特に好ましくは15~25nmとなるようにする。またこの水熱処理により、ルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子はルチル型酸化チタンとなり、このものは、X線回折の結果、アナタース型結晶は認められず、実質的にルチル型の結晶構造を示す。アナタース型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子は、水熱処理により、アナタース型酸化チタンとなり、このものは、X線回折の結果、実質的にアナタース型の結晶構造を示す。こうして得られるルチル型酸化チタン或いはアナタース型酸化チタンは、水熱処理の温度や処理時間を適宜設定することにより所望の粒子径とすることができる。なお、酸化チタン微粒子を高度に分散させた懸濁液を水熱処理することにより、水熱処理の効果をより一層高めることができる。

【0014】前記の水熱処理は、通常、飽和蒸気圧程度の圧力で行うのが好ましいが、飽和蒸気圧以上に加圧したり、大気圧程度の圧力で行うこともでき、通常、工業

的に用いられる耐熱耐圧装置で行える。水熱処理の時間は適宜設定できるが、1~48時間程度が適当である。

【0015】水熱処理して得られた酸化チタン粒子はその後、必要に応じて、硫酸根、塩素根、アルカリなどの不純物を除去するために分別し、洗浄し、乾燥して、乾燥粉末とすることができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100~500℃の温度が適当である。また、使用場面に応じて、酸化チタン粒子を支持体に担持あるいは被覆したり、前記の乾燥粉末を粉碎したり、成形したりして用いることもできる。さらに、使用する触媒反応に応じて、酸化チタンの粒子表面に金、白金、ロジウム、パラジウムなどの遷移金属を適宜担持させることもできる。

【0016】また、本発明は、酸化チタン微粒子の結晶を成長させて得られた酸化チタン粒子を支持体に塗布し、焼成して酸化チタン膜を製造する方法である。本発明において「酸化チタン膜」とは、通常の酸化チタン顔料と樹脂媒体とから成る一般的な塗膜とは異なり、樹脂を実質的に含まない膜をいう。さらに、支持体1cm²あたり、膜厚1μmあたり、10~200cm²程度の大きい比表面積を有するものである。本発明の酸化チタン膜は、後述の酸化チタン懸濁液の濃度や酸化チタン粒子の粒子径などの条件を適宜設定することにより、酸化チタン膜の膜厚、透明度、比表面積で表される多孔度などを任意に変えることができる。また、使用する酸化チタン粒子の結晶系を適宜選択したり、焼成条件などを適宜設定することにより、アナタース型、ルチル型のいずれかの酸化チタン膜とすることができる。さらには、アナタース型酸化チタンとルチル型酸化チタンが任意の割合で混合した膜とすることもできる。膜厚としてはたとえば、0.5~20μm程度とすることができる。使用する酸化チタン粒子は、その平均粒子径が10~100nm、好ましくは10~30nm、特に好ましくは15~25nmのものは、支持体との接着性に優れている。

【0017】本発明において、酸化チタン微粒子の結晶を成長させる方法としては、(a)200~600℃、好ましくは300~500℃、特に好ましくは300~450℃の温度で加熱する方法、および前記した(b)100℃以上、好ましくは100~250℃の温度で水熱処理する方法などがある。加熱の温度が200℃より低いと酸化チタン微粒子の結晶の成長が充分でなく、支持体に固着させる際に、酸化チタンの体積収縮が大きくなりクラックが生じやすく、支持体との接着性が悪くなるため好ましくない。また、600℃より高いと酸化チタンの結晶が大きく成長し過ぎて支持体との接着性が悪くなったり、酸化チタン膜の比表面積が小さくなったりするため好ましくない。加熱の処理時間は0.5~2時間が適当である。

【0018】前記の加熱処理や水熱処理により、酸化チタン微粒子の結晶が成長し、結晶性が改善され、均一、

かつ、適切な大きさの酸化チタン粒子とすることができ、所望の酸化チタン膜を得ることができる。

【0019】本発明においては、先ず、酸化チタン微粒子の結晶を成長させて得られた酸化チタン粒子を、たとえば、水、アルコール、トルエンなどの溶媒に懸濁させる。前記溶媒は、作業環境の観点から特に水が好ましい。懸濁液中の酸化チタン濃度は適宜設定できるが、 TiO_2 に換算して10~1200 g/lの範囲が好ましい。酸化チタン濃度が10 g/lより低いと得られる酸化チタン膜の厚みを厚くするのが困難になるため好ましくない。また、1200 g/lより高いと懸濁液の粘度が高くなり、支持体に塗布しにくいと好ましくない。本発明においては、懸濁液中の酸化チタン粒子を前記の分散処理を行って、高濃度にするのが好ましい。また、本発明においては、前記の水熱処理をして得られた酸化チタン懸濁液から酸化チタン粒子を分別することなく、そのまま或いは酸化チタン濃度を調整して次記する各種の塗布方法で支持体上に塗布して酸化チタン膜とすることができる。

【0020】次に、得られた酸化チタン懸濁液を、ディップコーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、リバーシロールコーティング法などの通常の方法で支持体上に塗布し、必要に応じて乾燥し、焼成して、溶媒を除去し、かつ、酸化チタン粒子を支持体に固着せしめる。本発明の酸化チタン膜を形成せしめる支持体は、使用目的、用途などに応じて材質、形状、大きさなどを適宜選択することができる。材質としては、たとえば、ガラス、金属、セラミックスなどが挙げられ、形状、大きさとしては、たとえば、1枚の厚板、小さい断片、ビーズのような球状体などが挙げられる。前記の焼成は100℃以上、好ましくは200~800℃、特に好ましくは300~800℃の温度で焼成する。焼成温度が100℃の温度より低いと、支持体との接着性が悪くなるため望ましくない。焼成温度の上限は、使用する用途により一概には言えないが、800℃の温度より高いと酸化チタン粒子の結晶成長が大きくなったり、酸化チタン膜の比表面積が小さくなるため好ましくない場合がある。結晶成長のための加熱を行った場合には、その加熱の温度以上の温度で焼成する。固着のための焼成温度が結晶成長のための加熱の温度より低いと、支持体との接着性が悪くなるため望ましくない。

【0021】本発明においては、酸化チタン粒子として、前記の酸化チタン微粒子の高度分散懸濁液を水熱処理して得られた酸化チタン粒子を用いるのが好ましい。また、本発明において、ルチル型酸化チタンから成る酸化チタン膜を製造するには、前記のルチル型酸化チタンを含有した酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して得られた実質的にルチル型酸化チタンからな

る酸化チタン粒子を用いるのが好ましい。さらに、アナタース型酸化チタンの酸化チタン膜を製造するには、硫酸チタニルを加水分解し、次いで、得られた酸化チタン微粒子を100℃以上の温度で水熱処理して得られた実質的にアナタース型酸化チタン粒子を用いるのが好ましい。このようにして、本発明の酸化チタン膜が得られる。

【0022】

【実施例】

10 実施例1

222 g/lの炭酸ナトリウムの水溶液2リットルに、攪拌下、200 g/lの四塩化チタンの水溶液1リットルを滴下して四塩化チタンを室温で中和した。引き続き、この中和沈殿物の TiO_2 の重量に対して5重量%のクエン酸を前記の水溶液に添加した後、70℃に加温し、20分間熟成した。(なお、得られた酸化チタン微粒子を一部採取し、濾過し、洗浄し、乾燥したものはX線回折の結果、ルチル型の結晶構造の酸化チタン微粒子を15重量%含有しており、残部は非晶質であった。) 20 このようにして得られた酸化チタン微粒子を濾過し、洗浄した後、水に分散させ、 TiO_2 に換算して250 g/lの懸濁液とした。次いで、この懸濁液に硝酸水溶液を添加してpHを1.3にした後、オートクレープに入れ、150℃の温度で13時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。この後、得られた生成物を濾過し、洗浄し、乾燥して、本発明の酸化チタン粒子(試料A)を得た。この試料Aは、X線回折の結果、実質的にルチル型の結晶構造を有しており、粒子径が18 nmであった。また、電子顕微鏡観察の結果、ルチル型結晶の自形である立方晶形状を有していた。

30

【0023】比較例1

80 g/lの四塩化チタンの溶液1リットルに攪拌下、アンモニア水を添加し、溶液のpHを7.0にしてゲルを得た。このゲルを濾過し、洗浄した後、水に分散させ、 TiO_2 に換算して250 g/lの懸濁液とした。次いで、この懸濁液をオートクレープに入れ、150℃の温度で13時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。この後、得られた生成物を濾過し、洗浄し、乾燥して、酸化チタン(試料B)を得た。この試料Bは、X線回折の結果、アナタース型の結晶構造を有しており、粒子径が10.5 nmであった。

40

【0024】比較例2

市販の酸化チタン触媒P-25(日本アエロジル社製、粒子径22 nm、ルチル型とアナタース型の混合形)を試料Cとした。

【0025】実施例1、比較例1、2で得られた試料(A~C)の触媒活性を以下のようにして調べた。試料をそれぞれ水に分散させ、 TiO_2 に換算して4 g/lの懸濁液とした。これらの懸濁液25 mlにテトラクロロエチレンを10 μ l添加した後、150 Wのキセノン

50

ランプを30分間照射して、テトラクロロエチレンの光触媒分解反応を行った。反応前のテトラクロロエチレンの濃度と反応後のテトラクロロエチレンの濃度から各々の試料による分解率を算出した。その結果を表1に示す。この表から明らかなように、本発明のルチル型酸化チタンは触媒活性に優れていることがわかる。

【0026】

【表1】

	試料	分解率 (%)
実施例 1	A	72
比較例 1	B	42
比較例 2	C	48

【0027】また、試料A～Cの結晶性を光音響分光法による分光学的手法を用いて調べた。すなわち、密閉容器に試料0.5gを入れ、そこへ一定波長の光を照射すると試料がその波長に応じて光を吸収するが、この吸収した光のエネルギーを無放射過程により熱として放出する場合、結晶格子の振動エネルギーの増大に伴う試料の熱膨張により、試料の周囲の大気が振動し音波を発生する。この時に発生する音波を高感度マイクロホンにより検出する。試料に照射する光の波長を300～1600nmに変化させて高感度マイクロホンの出力を測定して、各試料の光音響スペクトルを得た。

【0028】ルチル型酸化チタンは3.0eVのエネルギーギャップを有していると一般的に言われているが、このエネルギーギャップに相当するエネルギーを光エネルギーに換算すると413nmの波長の光となる。従って、理論上は413nmより少し短い波長の光を照射すると酸化チタンに全て吸収され、一方、413nmより少し長い波長の光を照射すると酸化チタンには全く吸収されないことになる。しかしながら、結晶性の劣った酸化チタンでは、3.0eVよりも小さなエネルギーを吸収し得る欠陥準位を有しており、このため、413nmより少し長い波長の光でも吸収してしまう。このことから、この固有光吸収端の状態を前記の光音響スペクトルを用いて比較することにより、各試料の結晶性の優劣を判断することができる。本発明のルチル型酸化チタン粒

*子の光音響スペクトルは固有光吸収端の立ち上がりが鋭いことから、本発明のルチル型酸化チタン粒子は結晶性が優れていることがわかった。

【0029】実施例2

80g/lの硫酸チタニルの溶液1リットルを85℃の温度に加熱し3時間保持して、硫酸チタニルを加水分解した。(なお、得られた酸化チタン微粒子を一部採取し、濾過し、洗浄し、乾燥したものはX線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は5nmであった。)このようにして得られた酸化チタン微粒子を濾過し、洗浄した後、水に分散させ、TiO₂に換算して250g/lの懸濁液とした。次いで、この懸濁液に塩酸水溶液を添加し、pHを1.0にした後、オートクレーブに入れ、150℃の温度で13時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。この後、得られた生成物を濾過し、洗浄し、乾燥して、本発明の酸化チタン粒子(試料D)を得た。この試料Dは、X線回折の結果、アナタース型の結晶構造を有しており、粒子径が13nmであった。

【0030】比較例3

実施例2において、水熱処理を行わないこと以外は実施例2と同様に処理して酸化チタン微粒子(試料E)を得た。この試料Eは、X線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は5nmであった。

【0031】比較例4

比較例3で得た酸化チタン微粒子を450℃の温度で30分間焼成して試料Fを得た。この試料Fは、X線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は12nmであった。

【0032】実施例2、比較例1～4で得られた試料

(B～F)の触媒活性を以下のようにして調べた。試料をそれぞれ水に分散させ、TiO₂に換算して4g/lの懸濁液とした。これらの懸濁液25mlに2-プロパノール25μlを添加した後、150Wのキセノンランプを2時間照射して、2-プロパノールの光触媒分解反応を行った。反応前の2-プロパノールの濃度と反応後の2-プロパノールの濃度から各々の試料による分解率を算出した。その結果を表2に示す。この表から明らかなように、本発明のアナタース型酸化チタンは触媒活性に優れていることがわかる。

【0033】

【表2】

	試料	分解率 (%)	
		反応開始 1 時間後	反応開始 2 時間後
実施例 2	D	33.5	54.7
比較例 1	B	11.3	24.4
比較例 2	C	24.6	40.8
比較例 3	E	12.2	26.0
比較例 4	F	22.5	35.5

【0034】次に、テトラクロロエチレンの分解反応の触媒活性を前記と同様にして調べた。その結果を表3に示す。この表から明らかなように、本発明のアナタース

* 型酸化チタンは触媒活性に優れていることがわかる。

【0035】

【表3】

	試料	分解率 (%)	
		反応開始 15 分後	反応開始 30 分後
実施例 2	D	41.9	71.3
比較例 2	C	28.8	47.5

【0036】また、試料B～Fの結晶性を前記と同様にして調べた。本発明のアナタース型酸化チタンの光音響スペクトルは固有光吸収端の立ち上がりが鋭いことから、本発明のアナタース型酸化チタンは結晶性が優れていることがわかった。

【0037】本発明のルチル型酸化チタン粒子、アナタース型酸化チタン粒子は、前述のように、従来のものに比べ触媒活性が高い。この理由については明らかでないが、本発明のルチル型酸化チタン粒子、アナタース型酸化チタン粒子は、結晶性に優れており、酸化チタンの粒子内部に存在する格子欠陥が少ないためと考えられる。従来のルチル型酸化チタン粒子やアナタース型酸化チタン粒子は格子欠陥が多いため、紫外線などの光照射によって発生した電子や正孔が該格子欠陥に多く留まってしまい、触媒反応に関与できる電子や正孔の量が少ない。一方、本発明のルチル型酸化チタン粒子、アナタース型酸化チタン粒子は格子欠陥が少ないため、発生した電子や正孔が格子欠陥に留まりにくく、さらに、発生した電子と正孔との電荷分離が容易になって、触媒反応に関与できる電子や正孔の量が増えたためと推察される。さらに、本発明のアナタース型酸化チタン粒子は硫酸チタニルを加水分解して得られた酸化チタン微粒子を水熱処理するため、得られたアナタース型酸化チタン粒子の表面には酸点が多く存在しており、この酸点が反応物の吸着活性点となって、より一層触媒活性が高くなるものと推察される。

※【0038】実施例3

80g/lの硫酸チタニル溶液1リットルを85℃に加熱して加水分解した後、生成物を濾過し、洗浄して湿ケーキを得た。引き続き、この湿ケーキの水分をアセトンで置換した後、60℃の温度で真空乾燥して、酸化チタン微粒子粉末を得た。(なお、得られた酸化チタン微粒子はX線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は5nmであった。)次いで、前記の酸化チタン微粒子粉末を300℃の温度で1時間加熱して、粒子径が11nmのアナタース型結晶の酸化チタン粒子を得た。その後、この酸化チタン粒子を擂潰器で粉碎した後、水に投入した。さらに、この水にポリエチレングリコール(平均分子量15000～25000)をTiO₂に対して20重量%加えた後、ペイントコンディショナー(レッドデビル社製)を用いて十分に振とうして、500g/lの酸化チタン懸濁液を得た。次に、この懸濁液をドクターブレード(隙間60μm)を用いてガラス板に塗布し、自然乾燥した後、450℃の温度で2時間焼成し、本発明の酸化チタン膜(アナタース型結晶、白濁)を得た。この酸化チタン膜は、ガラス板(支持体)上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。また、この酸化チタン膜を触針式膜厚計を用いて測定した結果、膜厚は10μmであり、比表面積を窒素ガス吸着法により測定した結果、支持体1cm²、膜厚1μmあたりの比表面積が80～100cm²であった。

※50

【0039】実施例4

実施例3において加熱温度を400℃にしたこと以外は、実施例3と同様に処理して、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、白濁）を得た。この酸化チタン膜は、ガラス板（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。この酸化チタン膜は、膜厚が10μmであり、支持体1cm²、膜厚1μmあたりの比表面積が80~100cm²であった。

【0040】実施例5

酸性チタニアゾル（石原産業株式会社製、CS-N、アナタース型結晶、粒子径5nmの酸化チタン微粒子）を *

酸化チタン粒子粉末	8.0g
ポリエチレングリコール（分子量20000）	3.2g
純水	14.0ml
濃硝酸	0.5ml

得られた酸化チタン膜の触媒活性を以下のようにして調べた。8リットルのガラス容器に前記の酸化チタン膜を入れた後、悪臭成分であるアセトアルデヒドを50ppmの濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、前記の酸化チタン膜の表面において紫外光強度が1mW/cm²となるようにブラックライトを2時間照射し、その後のアセトアルデヒドの濃度を測定した結果、15ppmであった。この結果から、本発明の酸化チタン膜は光触媒活性に優れていることがわかった。

【0041】比較例5

実施例3と同様な方法で得た湿ケーキを加熱することなく、このものに水を加え、さらにポリエチレングリコール（平均分子量15000~25000）を酸化チタンに対して20重量%加えた後、攪拌して300g/lの酸化チタン懸濁液を得た。次に、この懸濁液をドクターブレードを用いてガラス板に塗布し、自然乾燥した後、450℃の温度で2時間焼成したが、酸化チタン粒子は小片の状態でガラス板からはがれ、酸化チタン膜を支持体上に形成することはできなかった。

【0042】実施例6

80g/lの硫酸チタニル溶液1リットルを85℃に加熱し、この温度で3時間保持し、硫酸チタニルを加水分解して酸化チタン微粒子を得た。（なお、得られた酸化チタン微粒子を一部採取し、濾過し、洗浄し、乾燥したものはX線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は6nmであった。）このようにして得られた酸化チタン微粒子を濾過し、洗浄した後、水に分散させて、TiO₂基準で200g/lの懸濁液とした。次いで、この懸濁液に塩酸水溶液を添加し、該懸濁液のpHを1.0にした後、オートクレーブに入れ、200℃の温度で13時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。

（なお、得られた酸化チタン懸濁液を一部採取し、濾過し、洗浄し、乾燥したものはX線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は20nmであった。） ※50

* 110℃の温度で5時間乾燥させ、得られた酸化チタン微粒子粉末を大気中で300℃の温度で1時間加熱して酸化チタン粒子粉末（アナタース型結晶、粒子径11nm）を得た。次に、以下に示す成分をペイントシェイカーで5時間振とうして、十分混合分散させたものをドクターブレードで100cm²のガラス板に塗布し、乾燥後450℃の温度で30分間焼成し、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、半透明）を得た。この酸化チタン膜は、ガラス板（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。この酸化チタン膜は、膜厚が2.0μmであった。

8.0g
3.2g
14.0ml
0.5ml

※次に、ドクターブレードを用いて前記の水熱処理をして得た酸化チタン懸濁液をガラス板に塗布し、自然乾燥した後、450℃の温度で3時間焼成し、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、透明）を得た。この酸化チタン膜は、ガラス板（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。また、この酸化チタン膜は、膜厚が6μmであり、支持体1cm²、膜厚1μmあたりの比表面積が80~100cm²であった。

【0043】実施例7

実施例6に記載した方法に準じて硫酸チタニルを加水分解して酸化チタン微粒子を得た。（なお、得られた酸化チタン微粒子を一部採取し、濾過し、洗浄し、乾燥したものはX線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は5nmであった。）このようにして得られた酸化チタン微粒子を濾過し、洗浄した後、水に分散させて、TiO₂基準で250g/lの懸濁液とした。次いで、この懸濁液に硝酸水溶液を添加し、該懸濁液のpHを1.2にした後、オートクレーブに入れ、150℃の温度で13時間、飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。

（なお、得られた酸化チタン懸濁液を一部採取し、濾過し、洗浄し、乾燥したものはX線回折の結果、アナタース型結晶を有しており、粒子径は13nmであった。）

次に、前記の水熱処理をして得た酸化チタン懸濁液中のTiO₂基準に対して、ポリエチレングリコール（平均分子量20000）40重量%を酸化チタン懸濁液に添加し、60℃の温度に加熱した。次いで、この懸濁液を実施例6と同様に、ガラス板に塗布し、自然乾燥した後、焼成し、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、透明）を得た。この酸化チタン膜は、ガラス板（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。また、この酸化チタン膜は、膜厚が7.5μmであり、支持体1cm²、膜厚1μmあたりの比表面積が100

～120cm²であった。

【0044】実施例8

実施例7に記載した方法に準じて得た水熱処理後の酸化チタン懸濁液に、水を加えてTiO₂基準で12g/lの濃度とした。この懸濁液200mlに市販の中空ガラスビーズ（スリーエム社製、B28/750）10gを入れた後、エバポレーターで水分を除去した。得られた生成物を100℃の温度で2時間乾燥し、次いで、300℃の温度で1時間焼成し、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、透明）を得た。この酸化チタン膜は、中空ガラスビーズ（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。

【0045】実施例9

実施例8において、中空ガラスビーズに代えて中実ガラスビーズ（東芝バロティーニ社製、GB503M）を用いたこと以外は、実施例8と同様に処理して、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、透明）を得た。この酸化チタン膜は、中実ガラスビーズ（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。

【0046】実施例10

実施例8において、中空ガラスビーズに代えてセラミックス製ハニカム構造体（日本ガイシ社製、商品名ハニセラム）を用いたこと以外は、実施例8と同様に処理して、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、透明）を得た。この酸化チタン膜は、ハニカム構造体（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。

【0047】実施例11

酸性チタニアゾル（石原産業株式会社製、CS-N、アナタース型結晶、粒子径6nmの酸化チタン微粒子）に水酸化ナトリウムを加えpH7に調節した後、濾過、洗浄を行った。得られた湿ケーキに水を加え、TiO₂に換算して100g/lとなるように酸化チタン微粒子懸濁液を調製し、次いで、該懸濁液に水酸化ナトリウムを加えpH10に調節した後、オートクレーブに入れ、150℃の温度で3時間飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。次に、前記の水熱処理後の酸化チタン懸濁液（アナタース型結晶、粒子径18nm）に硝酸を加えpH7に中和し、濾過、水洗を行った。得られた酸化チタンケーキに、さらに水を加え、TiO₂に換算して500g/

* 1となるように酸化チタン懸濁液を調製し、次いで、硝酸を加えてpH1に調節した。この懸濁液をスピンコーターにより100cm²のガラス板に塗布し、乾燥後500℃の温度で3時間焼成して、本発明の酸化チタン膜（アナタース型結晶、半透明）を得た。この酸化チタン膜は、ガラス板（支持体）上に強固に固着しており、これを光学顕微鏡で観察したところ、クラックはほとんど認められなかった。この本発明の酸化チタン膜は、膜厚が1.0μmであった。得られた酸化チタン膜の触媒活性を前記の実施例5記載の方法で調べた結果、光照射後のアセトアルデヒド濃度は13ppmであった。この結果から、本発明の酸化チタン膜は光触媒活性に優れていることがわかった。

【0048】

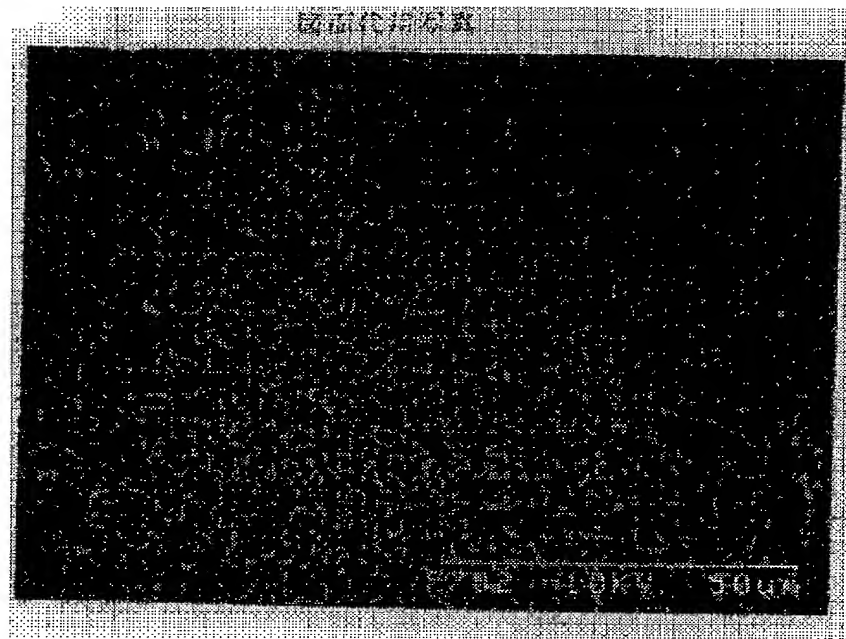
【発明の効果】本発明方法は、結晶性に優れ、かつ、光学的特性、光電変換特性、触媒特性などにも優れた酸化チタン粒子を簡便、かつ、容易に製造することができ、工業上甚だ有用な方法である。また、本発明方法で得られた酸化チタン粒子は、支持体に固着させることにより、大きな比表面積を有し、クラックの発生が少なく、支持体との接着性が良好な酸化チタン膜とすることができる。本発明の酸化チタン膜は光学的特性、光電変換特性、触媒特性などにも優れており、光学材料、電子材料、光電変換材料、装飾用材料、触媒、光触媒、触媒担体、吸着剤あるいはバイオリアクターなどに有用である。特に、本発明の酸化チタン膜は光触媒特性に優れており、その光触媒活性を利用して有害物質を迅速、かつ、効率よく除去することができるので、工業用途ばかりでなく一般家庭用の脱臭体などとして極めて有用なものである。さらに、本発明の酸化チタン膜は、長期間使用でき、安全性が高く、適応できる有害物質の範囲が広く、さらに、廃棄しても環境を汚さないため、産業的に極めて有用なものである。さらに、本発明の製造方法は、ガラス、金属、セラミックス、プラスチックなどの支持体に酸化チタン膜を簡単に固着させることができ、しかも、安定した品質の酸化チタン膜を製造できるなど有用な方法である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3で得られた酸化チタン膜の表面の粒子構造を表す光学顕微鏡写真（倍率1000倍）である。

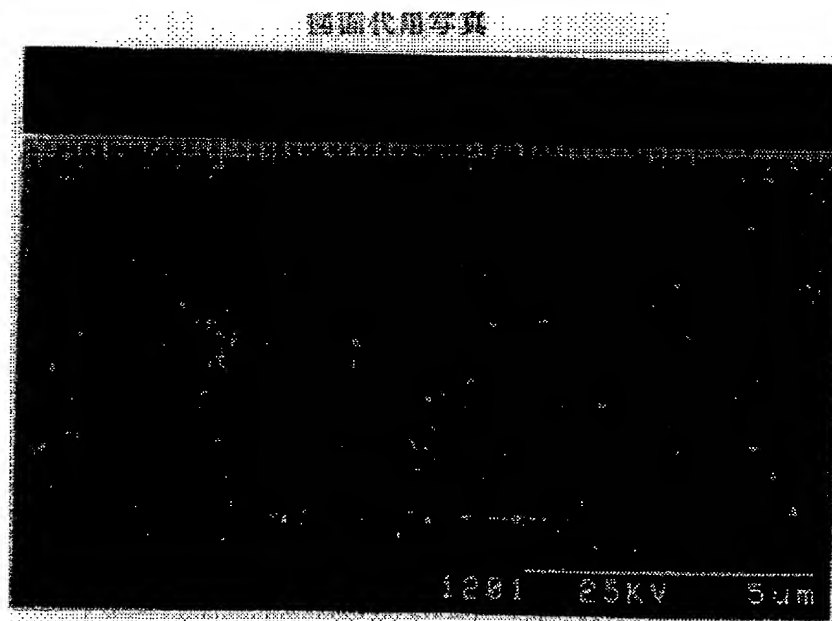
【図2】実施例7で得られた酸化チタン膜の断面の粒子構造を表す電子顕微鏡写真（倍率8000倍）である。

【図1】



写 真

【図2】



写 真

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平5-45872

(32)優先日 平5(1993)2月10日

(33)優先権主張国 日本(JP)

JP 6-293519

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the manufacture method of of the titanium oxide particle and titanium oxide film which are used for a pigment, an ultraviolet ray absorbent, a filler, an optical material, electronic material, photo-electric-translation material, the charge of ornament material, a catalyst, a photocatalyst, a catalyst support, an adsorbent, a bioreactor, etc. at a detail further about the manufacture method of a titanium oxide particle and a titanium oxide film.

[0002]

[Description of the Prior Art] A titanium oxide particle is useful to a pigment, an ultraviolet ray absorbent, a filler, etc. Moreover, the titanium oxide film which makes a base material come to fix a titanium oxide particle is useful as a charge of closure material using its dielectric as charges of semiconductor-electrode material, such as a photocatalyst, a sensor element, or a solar battery, using the optical semiconductor property of titanium oxide. Moreover, since the reflection factor of light is high and the reflected-color tone is a beautiful silver tone, a titanium oxide film is further used for a catalyst, a photocatalyst, a catalyst support, an adsorbent, a bioreactor, etc. using the porosity of a titanium oxide film as the charge of heat-reflective-glass material, or a charge of ornament material. After being immersed and pulling up a base material in the solution containing a titanium isopropanol POOKI side etc. in order to manufacture a titanium oxide film for example, the method of heating a base material to an elevated temperature and forming membranes, the method of spraying the steam of a titanium tetrachloride on a hot support surface, and forming membranes, the method of spraying the solution which contains organic titanium compounds, such as titanium acetylacetonato and a titanium alkoxide, in a hot support surface, and forming membranes, etc. are mentioned.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the size of the titanium oxide primary particle which constitutes the titanium oxide film obtained from a method of the aforementioned conventional technology since it is the method of making a titanium compound reacting on a base material, and making a titanium oxide film generating is several nm, the volumetric shrinkage which is this titanium oxide particle happens at the time of sintering, and a crack tends to produce it on the generated film. The film which the crack produced tends to separate from a base material, and has the problem that the optical property of a titanium oxide film etc. falls, the top where endurance and abrasion resistance are low. And especially by the method of the conventional technology, the thickness suitable for photo-electric-translation material, the catalyst, the photocatalyst, the adsorbent, etc. is thick, and the titanium oxide film of porosity with a large specific surface area is hard to be obtained. furthermore, by the method of the conventional technology, there are also problems -- it is easy to be accompanied by the danger of work, such as aggravation of a work environment and ignition, by steams, such as an organic solvent and a titanium compound --

[0004] The purpose of this invention is to offer the titanium oxide particle which was excellent in crystallinity and was extremely excellent also in various properties. Furthermore, another purpose has

few cracks and they are to offer a titanium oxide film with a firm adhesive property with a base material.

[0005] In the way this invention carries out hydrothermal processing of the titanium oxide particle at the temperature of 100 degrees C or more (1) The suspension (2) titanyl sulfate of the titanium oxide particle containing the rutile type titanium dioxide is understood an added water part. The suspension which distributed highly the suspension of the titanium oxide particle which is obtained, and which carried out anatase-type-titanium-dioxide content, or various kinds of titanium oxide particles other than the (3) aforementioned titanium oxide particle, such as a water titanium oxide particle of a metatitanic acid or an ortho titanic acid It is the manufacture method of the titanium oxide particle which carries out ***** hydrothermal processing. Furthermore, it is the method of manufacturing a titanium oxide film on a base material using a titanium oxide particle.

[0006]

[Means for Solving the Problem] By using the titanium oxide particle make the crystal of (1) titanium-oxide particle come to grow up to be, as a result of inquiring for this invention persons to have a strong adhesive property with a base material, and get the titanium oxide film excellent in the optical property etc. The titanium oxide particle which can lessen the volumetric shrinkage of the titanium oxide particle at the time of membrane formation, and carries out that there is little generating of a crack and an adhesive property with a base material is improved, and (2) fixing Since the mean particle diameter excels [nm / 10-100 / of 10-30nm of 15-25nm things] in the adhesive property with a base material preferably especially, are desirable, (3) as a method of growing up the crystal of a titanium oxide particle (a) How to heat a titanium oxide particle at the temperature of 200-600 degrees C, (b) How to carry out hydrothermal processing of the titanium oxide particle at the temperature of 100 degrees C or more, (c) In that it is desirable since there is the method of carrying out hydrothermal processing of what distributed the titanium oxide particle highly at the temperature of 100 degrees C or more and these can grow up the crystal of a titanium oxide particle uniformly, especially the method of the above (b) The titanium oxide particle and titanyl sulfate containing the rutile type titanium dioxide are understood an added water part. subsequently The method of carrying out hydrothermal processing the obtained titanium oxide particle to a desirable thing and a pan (4) by considering as the suspension which distributed this titanium oxide particle highly, in case a base material is made to fix the titanium oxide particle which the crystal of a titanium oxide particle was grown up and was obtained and a titanium oxide film is formed It found out that could raise the degree of restoration of a titanium oxide film, and an adhesive property with a base material was improved further etc., and this invention was completed.

[0007] In this invention, "titanium oxide" means various kinds of titanium oxide or water titanium oxide, such as an anatase type titanium dioxide, a rutile type titanium dioxide, amorphous titanium oxide, a metatitanic acid, and an ortho titanic acid. Moreover, the mean particle diameter meant the 5-15nm detailed thing preferably, grew up the crystal of this particle, and, as for the "titanium oxide particle", has called 3-20nm of things from which 10-100nm of 10-30nm of the mean particle diameter was especially set to 15-25nm preferably the "titanium oxide particle." According to a conventional method, if needed, it understands an added water part under existence of seed, or such a titanium oxide particle neutralizes titanium compounds, such as titanyl sulfate, a titanium chloride, acetic-acid titanium, and a titanium alkoxide, and is obtained. Thus, the obtained titanium oxide particle is classified in order to remove impurities, such as a sulfuric-acid solution, a chlorine solution, and alkali, after that, and washing is desirable.

[0008] In this invention, "the titanium oxide particle containing the rutile type titanium dioxide" contains preferably the detailed particle of the titanium oxide which can be identified a rutile type crystal in an X diffraction image one to 30% of the weight 0.5 to 50% of the weight, and means titanium oxide with most amorphous remainders. The rutile dislocation promotion seed used in case a titanium-dioxide pigment is manufactured is mentioned to the thing equivalent to this. The titanium oxide particle containing this rutile type titanium dioxide The need is accepted in titanium compounds, such as ** titanyl sulfate, acetic-acid titanium, and a titanium tetrachloride. For example, under existence of ****, It neutralizes with alkali, or it understands an added water part, and precipitate is obtained. subsequently

this precipitate After adding and heating alkali if needed, organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid and a nitric acid, or a citric acid, are added. ripe at the temperature below 50-degree-C or more boiling point, or ** Hydrochloric-acid concentration heats ** titanium chloride under 11% or more of conditions, it understands an added water part, or pyrolysis oxidization of the ** titanium chloride is carried out [, and] by the gaseous phase, and it is obtained. [that pH neutralizes a titanium chloride with alkali in 4-7]

[0009] Moreover, "the titanium oxide particle which understands titanyl sulfate an added water part and is obtained" means the titanium oxide particle containing the anatase type titanium dioxide which heats especially 60-110 degrees C of titanyl sulfate in temperature of 80-110 degrees C, understands it an added water part, and is obtained. Although this thing contains amorphous titanium oxide slightly, it contains the titanium oxide which most can identify an anatase crystal in an X diffraction image.

[0010] It is not desirable in order not to perform hydrolysis of titanyl sulfate enough or for hydrolysis to take long time, if the heating temperature at the time of hydrolysis is lower than 60 degrees C. The concentration and heating time of titanyl sulfate in a solution are TiO_2 although it can set up suitably. It converts, and the titanyl sulfate concentration of 50 - 250 g/l is suitable, and the heating time which is about 1 - 10 hours is suitable. Although it is desirable to usually carry out with atmospheric pressure as for the pressure at the time of heating, you may carry out under pressurization. Moreover, seed can also be made to exist in the solution of the aforementioned titanyl sulfate if needed. Thus, it is desirable to classify and wash the obtained titanium oxide particle and to remove impurities, such as a sulfuric-acid solution.

[0011] In this invention furthermore, with "the suspension which distributed the titanium oxide particle highly" An acid is made to exist in the suspension of a titanium oxide particle. preferably pH four or less Two or less Alkali is made to exist in the suspension of a titanium oxide particle. or nine or more, distribute a titanium oxide particle as ten or more preferably, or pH Or after a grinder grinds the powder of a titanium oxide particle, consider as suspension, or while a grinder and a classifier grind the titanium oxide particle in suspension, it is made to suspend, or a dispersant is made to exist in suspension and it is obtained.

[0012] Since pH of suspension is higher than 4 from 9, and it is hard to distribute a low and a titanium oxide particle and cannot consider as the colloidal solution when making an aforementioned acid or aforementioned alkali exist, it is not desirable. In order to make pH of suspension or less into four, even if there are few organic acids, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, and carbonic acid, a citric acid, a malic acid, an acetic acid, and a lactic acid, a kind is chosen suitably and added. As an acid used in this invention, a hydrochloric acid or a nitric acid is desirable. In order to make pH of suspension or more into nine, even if there is little alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, an ammonium carbonate, ammonia, and amines, a kind is chosen suitably and made to exist. As a grinder in the case of using a grinder, wet grinding mills, such as a sand mill, a ball mill, a Henschel mixer, and a paint shaker, are desirable. As a dispersant in the case of using a dispersant, organic dispersants, such as inorganic dispersants, such as hexametaphosphoric acid sodium and a sodium silicate, polycarboxylic-acid sodium salt, a polyethylene glycol, and an acetylacetone, are mentioned, for example. These dispersants can choose a kind or two sorts or more suitably, and can use them. In this invention, it is especially desirable especially to use an organic dispersant, and polycarboxylic-acid sodium salt and polyethylene glycols, such as OROTAN 850 (tradename loam and made in Haas), are desirable also in an organic dispersant. These dispersants can be made to exist in suspension [by the time it applies the suspension of a titanium oxide particle to a base material] suitably, and this addition has about 0.1 - 40 % of the weight suitable for the active principle of a dispersant to the weight of a titanium oxide particle. In this invention, the method of making an acid exist in the suspension of a titanium oxide particle, making 4 less than alkali pH exist in the suspension of 2 or less and a titanium oxide particle preferably, and distributing a titanium oxide particle for pH as ten or more preferably nine or more is desirable.

[0013] In this invention, hydrothermal processing performs 100 degrees C or more of the suspension or the suspension distributed highly of a titanium oxide particle by heating in temperature of 100-250

degrees C preferably. The crystal of a titanium oxide particle is grown up and it is made for 10-100nm of 10-30nm of the mean particle diameter to be especially set to 15-25nm preferably by this hydrothermal processing. Moreover, by this hydrothermal processing, the titanium oxide particle containing the rutile type titanium dioxide serves as a rutile type titanium dioxide, as a result of an X diffraction, an anatase crystal is not accepted but this thing shows the rutile type crystal structure substantially. The titanium oxide particle containing the anatase type titanium dioxide serves as an anatase type titanium dioxide by hydrothermal processing, and this thing shows the crystal structure of an anatase substantially as a result of an X diffraction. In this way, let the rutile type titanium dioxide or anatase type titanium dioxide obtained be a desired particle diameter by setting up the temperature and the processing time of hydrothermal processing suitably. In addition, the effect of hydrothermal processing can be further heightened by carrying out hydrothermal processing of the suspension which distributed the titanium oxide particle highly.

[0014] Although it is usually desirable to carry out by the pressure about maximum vapor tension as for the aforementioned hydrothermal processing, it can pressurize beyond maximum vapor tension, or it can also be performed by the pressure about atmospheric pressure, and the heat-resistant proof-pressure equipment usually used industrially can perform it. Although the time of hydrothermal processing can be set up suitably, about 1 - 48 hours is suitable.

[0015] After that, if needed, the titanium oxide particle obtained by carrying out hydrothermal processing is classified in order to remove impurities, such as a sulfuric-acid solution, a chlorine solution, and alkali, it is washed, and it can dry and let it be dryness powder. Although dryness can be performed at arbitrary temperature, the temperature of 100-500 degrees C is suitable. Moreover, according to a use scene, a titanium oxide particle can be supported covered to a base material, the aforementioned dryness powder can be ground, or it can fabricate, and can also use. Furthermore, the particle front face of titanium oxide can also be made to support transition metals, such as gold, platinum, a rhodium, and palladium, suitably according to the catalytic reaction to be used.

[0016] Moreover, this invention is the method of applying to a base material the titanium oxide particle which the crystal of a titanium oxide particle was grown up and was obtained, calcinating it, and manufacturing a titanium oxide film. Unlike the general paint film which consists of a usual titanium oxide pigment and a usual resin medium, in this invention, a "titanium oxide film" means the film which does not contain a resin substantially. Furthermore, per 1cm per two and 1 micrometer of thickness of base materials and 10-200cm² It has a large specific surface area of a grade. The titanium oxide film of this invention can change arbitrarily the thickness of a titanium oxide film, transparency, the porosity expressed with specific surface area by setting up suitably conditions, such as concentration of the below-mentioned titanium oxide suspension, and a particle diameter of a titanium oxide particle. Moreover, it can consider as one titanium oxide film of the anatase and rutile types by choosing the crystal system of the titanium oxide particle to be used suitably, or setting up baking conditions etc. suitably. Furthermore, an anatase type titanium dioxide and a rutile type titanium dioxide can also consider as the film mixed at an arbitrary rate. As thickness, it is about 0.5-20 micrometers. In the titanium oxide particle to be used, the mean particle diameter excels [nm / 10-100 / of 10-30nm of 15-25nm things] in the adhesive property with a base material preferably especially.

[0017] as the method of growing up the crystal of a titanium oxide particle in this invention -- (a) -- the method of heating at the temperature of 300-450 degrees C preferably especially 300-500 degrees C 200-600 degrees C, and said the (b) -- there are the 100 degrees C or more of the methods of carrying out hydrothermal processing at the temperature of 100-250 degrees C preferably etc. The crystal growth of a low and a titanium oxide particle does not have the temperature of heating more enough than 200 degrees C, and since the volumetric shrinkage of titanium oxide becomes large, it is easy to produce a crack and an adhesive property with a base material becomes bad in case a base material is made to fix, it is not desirable. Moreover, since the crystal of titanium oxide grows too much greatly, an adhesive property with a base material will become bad or the specific surface area of a titanium oxide film will become small if higher than 600 degrees C, it is not desirable. 0.5 - 2 hours is suitable for the processing time of heating.

[0018] Since the crystal of a titanium oxide particle grows, crystallinity is improved and it can consider as homogeneity and the titanium oxide particle of a suitable size by aforementioned heat-treatment and aforementioned hydrothermal processing, a desired titanium oxide film can be obtained.

[0019] Solvents, such as water, alcohol, and toluene, are made to suspend the titanium oxide particle which the crystal of a titanium oxide particle was grown up and was obtained first in this invention. Especially the aforementioned solvent has desirable water from a viewpoint of a work environment. The titanium oxide concentration in suspension is TiO_2 although it can set up suitably. It converts and the range of 10 - 1200 g/l is desirable. Since it becomes difficult for titanium oxide concentration to make thicker than 10 g/l a low and thickness of the titanium oxide film with which it is obtained, it is not desirable. Moreover, since the viscosity of suspension will become high and it will be hard to apply it to a base material if higher than 1200 g/l, it is not desirable. In this invention, it is desirable to perform the aforementioned distributed processing and to make the titanium oxide particle in suspension into high concentration. Moreover, in this invention, without classifying a titanium oxide particle from the titanium oxide suspension obtained by carrying out the aforementioned hydrothermal processing, remaining as it is or titanium oxide concentration can be adjusted, and it can apply on a base material by degree the method of application of the various kinds which carry out an account, and can consider as a titanium oxide film.

[0020] Next, the obtained titanium oxide suspension is applied on a base material by the usual methods, such as the DIP coating method, the spray coating method, the spinner coating method, the blade coating method, the roller coating method, the wire bar coating method, and the reverse-roll-coating method, is dried and calcinated if needed, and a solvent is removed, and a base material is made to fix a titanium oxide particle. The base material in which the titanium oxide film of this invention is made to form can choose the quality of the material, a configuration, a size, etc. suitably according to the purpose of use, a use, etc. As the quality of the material, glass, a metal, ceramics, etc. are mentioned and a spherule like one thick plate, a small fragment, and a bead etc. is mentioned as a configuration and a size, for example. 100 degrees C or more of 200-800 degrees C of the aforementioned baking are especially calcinated at the temperature of 300-800 degrees C preferably. Since the adhesive property of a low and a base material becomes bad from the temperature whose burning temperature is 100 degrees C, it is not desirable. Since the crystal growth of a titanium oxide particle will become large by the use to be used if higher than the temperature of 800 degrees C, although there is no ***** generally, or the specific surface area of a titanium oxide film becomes small, the upper limit of burning temperature may not be desirable. When heating for a crystal growth is performed, it calcinates at the temperature more than the temperature of the heating. Since the adhesive property of a low and a base material becomes bad from the temperature of heating of the burning temperature for fixing for a crystal growth, it is not desirable.

[0021] In this invention, it is desirable to use the titanium oxide particle obtained by carrying out hydrothermal processing of the advanced distribution suspension of the aforementioned titanium oxide particle as a titanium oxide particle. Moreover, in this invention, in order to manufacture the titanium oxide film which consists of a rutile type titanium dioxide, it is desirable to use the titanium oxide particle which was obtained by carrying out hydrothermal processing of the titanium oxide particle containing the aforementioned rutile type titanium dioxide at the temperature of 100 degrees C or more and which consists of a rutile type titanium dioxide substantially. Furthermore, in order to manufacture the titanium oxide film of an anatase type titanium dioxide, titanyl sulfate is understood an added water part and, subsequently it is desirable that uses an anatase-type-titanium-dioxide particle substantially in having carried out hydrothermal processing of the obtained titanium oxide particle at the temperature of 100 degrees C or more, and having been obtained. Thus, the titanium oxide film of this invention is obtained.

[0022]

[Example]

In 2l. of solution of the sodium carbonate of example 1222 g/l, under stirring, 1l. of solution of the titanium tetrachloride of 200 g/l was dropped, and the titanium tetrachloride was neutralized at the room temperature. Then, TiO_2 of this neutralization precipitate After adding 5% of the weight of a citric acid

in the aforementioned solution to a weight, it warmed at 70 degrees C and riped for 20 minutes. (In addition, a part of obtained titanium oxide particle was extracted, filtered and washed, the dry thing contained the titanium oxide particle of the rutile type crystal structure 15% of the weight as a result of the X diffraction, and the remainder was amorphous.) Water is distributed and it is TiO_2 , after filtering and washing the titanium oxide particle obtained by doing in this way. It converted and considered as the suspension of 250 g/l. Subsequently, after adding nitric-acid solution to this suspension and setting pH to 1.3, it put into the autoclave, and it was performed at the temperature of 150 degrees C, and hydrothermal processing was performed under maximum vapor tension for 13 hours. Then, the obtained product was filtered and washed, it dried and the titanium oxide particle (sample A) of this invention was obtained. This sample A had the rutile type crystal structure substantially as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 18nm. Moreover, it had the cubic configuration which is the idiomorphic of a rutile type crystal as a result of electron microscope observation.

[0023] Aqueous ammonia was added under stirring in 1l. of solutions of the titanium tetrachloride of example of comparison 180 g/l, pH of a solution was set to 7.0, and gel was obtained. Water is distributed and it is TiO_2 , after filtering and washing this gel. It converted and considered as the suspension of 250 g/l. Subsequently, this suspension was put into the autoclave, it was performed at the temperature of 150 degrees C, and hydrothermal processing was performed under maximum vapor tension for 13 hours. Then, the obtained product was filtered and washed, it dried and titanium oxide (sample B) was obtained. This sample B had the crystal structure of an anatase as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 10.5nm.

[0024] The titanium oxide catalyst P-25 (the product made from Japanese Aerosil, nm [of particle diameters / 22], mixed type of a rutile type and an anatase) of example of comparison 2 marketing was made into Sample C.

[0025] The catalytic activity of the sample (A-C) obtained in an example 1 and the examples 1 and 2 of comparison was investigated as follows. Water is made to distribute a sample, respectively and it is TiO_2 . It converted and considered as the suspension of 4 g/l. After doing 10microl addition of tetrachloroethylene, the xenon lamp of 150W was irradiated for 30 minutes, and the photocatalyst decomposition reaction of tetrachloroethylene was performed to 25ml of such suspension. The cracking severity by each sample was computed from the concentration of the tetrachloroethylene before a reaction, and the concentration of the tetrachloroethylene after a reaction. The result is shown in Table 1. It turns out that the rutile type titanium dioxide of this invention is excellent in catalytic activity so that clearly from this table.

[0026]

[Table 1]

	試料	分解率 (%)
実施例 1	A	7 2
比較例 1	B	4 2
比較例 2	C	4 8

[0027] Moreover, the crystallinity of sample A-C was investigated using the spectroscopy-technique by the photoacoustic spectroscopy. That is, although a sample will absorb light according to the wavelength if 0.5g of samples is paid to an airtight container and the light of fixed wavelength is irradiated there, when emitting this absorbed luminous energy as heat by process in which it does not emanate, according to the thermal expansion of the sample accompanying increase of the vibrational energy of a crystal lattice, the atmosphere around a sample vibrates and an acoustic wave is generated. A high sensitivity microphone detects the acoustic wave generated at this time. The wavelength of the light which irradiates a sample was changed to 300-1600nm, the output of a high sensitivity microphone was

measured, and the optical sound spectrum of each sample was acquired.

[0028] Although it is generally said that it has the 3.0eV energy gap, a rutile type titanium dioxide will serve as light with a wavelength of 413nm, if the energy equivalent to this energy gap is converted into a light energy. Therefore, a theory top will be altogether absorbed by titanium oxide, if the light of wavelength somewhat shorter than 413nm is irradiated, and on the other hand, if the light of long wave length is irradiated for a while from 413nm, it will not be absorbed at all by titanium oxide. However, in the titanium oxide in which crystallinity was inferior, it has the defective level which may absorb energy smaller than 3.0eV, and, for this reason, the light of long wave length will also be absorbed for a while from 413nm. From this, the crystalline superiority or inferiority of each sample can be judged by comparing the state of this peculiar optical-absorption edge using the aforementioned optical sound spectrum. Since the optical sound spectrum of the rutile-type-titanium-dioxide particle of this invention had the sharp standup of a peculiar optical-absorption edge, it turns out that the rutile-type-titanium-dioxide particle of this invention is excellent in crystallinity.

[0029] 1l. of solutions of the titanyl sulfate of example 280 g/l was heated in temperature of 85 degrees C, it held for 3 hours, and titanyl sulfate was hydrolyzed. (In addition, a part of obtained titanium oxide particle was extracted, filtered and washed, the dry thing had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 5nm.) Water is distributed and it is TiO_2 , after filtering and washing the titanium oxide particle obtained by doing in this way. It converted and considered as the suspension of 250 g/l. Subsequently, after adding hydrochloric-acid solution to this suspension and setting pH to 1.0, it put into the autoclave, and it was performed at the temperature of 150 degrees C, and hydrothermal processing was performed under maximum vapor tension for 13 hours. Then, the obtained product was filtered and washed, it dried and the titanium oxide particle (sample D) of this invention was obtained. This sample D had the crystal structure of an anatase as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 13nm.

[0030] In example of comparison 3 example 2, except not performing hydrothermal processing, it processed like the example 2 and the titanium oxide particle (sample E) was obtained. This sample E had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 5nm.

[0031] The titanium oxide particle obtained in the example 3 of example of comparison 4 comparison was calcinated for 30 minutes at the temperature of 450 degrees C, and Sample F was obtained. This sample F had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 12nm.

[0032] The catalytic activity of the sample (B-F) obtained in an example 2 and the examples 1-4 of comparison was investigated as follows. Water is made to distribute a sample, respectively and it is TiO_2 . It converted and considered as the suspension of 4 g/l. After adding 2-propanol 25microl to 25ml of such suspension, the xenon lamp of 150W was irradiated for 2 hours, and the photocatalyst decomposition reaction of 2-propanol was performed. The cracking severity by each sample was computed from the concentration of the 2-propanol before a reaction, and the concentration of the 2-propanol after a reaction. The result is shown in Table 2. It turns out that the anatase type titanium dioxide of this invention is excellent in catalytic activity so that clearly from this table.

[0033]

[Table 2]

	試料	分解率 (%)	
		反応開始 1 時間後	反応開始 2 時間後
実施例 2	D	33.5	54.7
比較例 1	B	11.3	24.4
比較例 2	C	24.6	40.8
比較例 3	E	12.2	26.0
比較例 4	F	22.5	35.5

[0034] Next, the catalytic activity of the decomposition reaction of tetrachloroethylene was investigated like the above. The result is shown in Table 3. It turns out that the anatase type titanium dioxide of this invention is excellent in catalytic activity so that clearly from this table.

[0035]

[Table 3]

	試料	分解率 (%)	
		反応開始 15 分後	反応開始 30 分後
実施例 2	D	41.9	71.3
比較例 2	C	28.8	47.5

[0036] Moreover, the crystallinity of sample B-F was investigated like the above. Since the optical sound spectrum of the anatase type titanium dioxide of this invention had the sharp standup of a peculiar optical-absorption edge, it turns out that the anatase type titanium dioxide of this invention is excellent in crystallinity.

[0037] The rutile-type-titanium-dioxide particle of this invention and an anatase-type-titanium-dioxide particle have high catalytic activity as mentioned above compared with the conventional thing. Although it is not clear about this reason, the rutile-type-titanium-dioxide particle of this invention and the anatase-type-titanium-dioxide particle are excellent in crystallinity, and are considered because there are few lattice defects which exist in the interior of the particle of titanium oxide. Since a conventional rutile-type-titanium-dioxide particle and a conventional anatase-type-titanium-dioxide particle have many lattice defects, they have few amounts of the electron and electron hole where the electron and electron hole which were generated by optical irradiation of ultraviolet rays etc. stop to this lattice defect mostly, and can participate in catalytic reaction. On the other hand, since there are few lattice defects, the electron or electron hole which were generated cannot stop at a lattice defect easily, the charge separation of the electron and electron hole which were generated becomes easy further, and the rutile-type-titanium-dioxide particle of this invention and an anatase-type-titanium-dioxide particle are guessed because the amount of the electron which can participate in catalytic reaction, or an electron hole increased. Furthermore, the anatase-type-titanium-dioxide particle of this invention is imagined to be that to which the acid site exists in the front face of the obtained anatase-type-titanium-dioxide particle mostly, this acid site turns into the adsorption active spot of a reactant, and catalytic activity becomes high further in order to carry out hydrothermal processing of the titanium oxide particle which understood titanyl sulfate an added water part and was obtained.

[0038] The product was filtered and washed and the ** cake was obtained, after heating 1l. of titanyl sulfate solutions of example 380 g/l at 85 degrees C and hydrolyzing. Then, after the acetone replaced the moisture of this ** cake, the vacuum drying was carried out at the temperature of 60 degrees C, and titanium oxide particle powder was obtained. (In addition, the obtained titanium oxide particle had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 5nm.) Subsequently, the aforementioned titanium oxide particle powder was heated at the temperature of 300 degrees C for 1 hour, and the titanium oxide particle of the anatase crystal whose particle diameter is 11nm was obtained. Then, after the masher ground this titanium oxide particle, it supplied to water. Furthermore, it is a polyethylene glycol (average molecular weight 15000-25000) to this water TiO₂. After receiving and adding 20% of the weight, it fully shook using the paint conditioner (red devil company make), and 500g [l.] titanium oxide suspension was obtained. Next, after applying this suspension to the glass plate and air-drying it using a doctor blade (60 micrometers of crevices), it calcinated at the temperature of 450 degrees C for 2 hours, and the titanium oxide film (an anatase crystal, nebula) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the glass plate (base material) and this was observed with the optical microscope. moreover, the result which thickness is 10 micrometers and measured specific surface area by the nitrogen gas adsorption process as a result of measuring this titanium oxide film using a sensing-pin formula thickness gage -- 1cm² and the specific surface area per 1 micrometer of thickness of base materials -- 80-100cm² it was .

[0039] Except having made heating temperature into 400 degrees C in example 4 example 3, it processed like the example 3 and the titanium oxide film (an anatase crystal, nebula) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the glass plate (base material) and this was observed with the optical microscope. this titanium oxide film -- thickness -- 10 micrometers -- it is -- 1cm² and the specific surface area per 1 micrometer of thickness of base materials -- 80-100cm² it was .

[0040] The example 5 acid titania sol (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, CS-N, an anatase crystal, titanium oxide particle of 5nm of particle diameters) was dried at the temperature of 110 degrees C for 5 hours, the obtained titanium oxide particle powder was heated at the temperature of 300 degrees C in the atmosphere for 1 hour, and titanium oxide particle powder (an anatase crystal, 11nm of particle diameters) was obtained. Next, it is that which the component shown below was shaken [that] for 5 hours, and carried out mixed distribution enough with the paint shaker 100cm with a doctor blade 2 It applied to the glass plate, and calcinated for 30 minutes at the temperature of 450 degrees C after dryness, and the titanium oxide film (an anatase crystal, translucence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the glass plate (base material) and this was observed with the optical microscope. The thickness of this titanium oxide film was 2.0 micrometers.

Titanium oxide particle powder 8.0g Polyethylene glycol (molecular weight 20000) 3.2g Pure water 14.0ml Concentrated nitric acid The catalytic activity of the titanium oxide film obtained 0.5ml was investigated as follows. After putting the aforementioned titanium oxide film into a 8l. glassware, the acetaldehyde which is a bad smell component was added so that it might become the concentration of 50 ppm, and the glassware was sealed. Next, it sets on the front face of the aforementioned titanium oxide film, and ultraviolet radiation intensity is 1 mW/cm². It was 15 ppm as a result of irradiating the black light for 2 hours so that it may become, and measuring the concentration of a subsequent acetaldehyde. This result showed that the titanium oxide film of this invention was excellent in photocatalyst activity.

[0041] After adding water to this thing and adding a polyethylene glycol (average molecular weight 15000-25000) 20% of the weight to titanium oxide further, without heating the ** cake obtained by the same method as example of comparison 5 example 3, it stirred and the titanium oxide suspension of 300 g/l was obtained. Next, although it calcinated at the temperature of 450 degrees C for 2 hours after applying this suspension to the glass plate and air-drying it using a doctor blade, the titanium oxide particle peeled from the glass plate in the state of the wafer, and was not able to form a titanium oxide film on the base material.

[0042] 1l. of titanyl sulfate solutions of example 680 g/l was heated at 85 degrees C, it held at this

temperature for 3 hours, titanyl sulfate was understood an added water part, and the titanium oxide particle was obtained. (In addition, a part of obtained titanium oxide particle was extracted, filtered and washed, the dry thing had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 6nm.) Water is distributed and it is TiO_2 , after filtering and washing the titanium oxide particle obtained by doing in this way. It considered as the suspension of 200 g/l on criteria. Subsequently, after adding hydrochloric-acid solution to this suspension and setting pH of this suspension to 1.0, it put into the autoclave, and it was performed at the temperature of 200 degrees C, and hydrothermal processing was performed under maximum vapor tension for 13 hours. (Titanium oxide suspension obtained in addition.) The part was extracted, and it filtered, and washed, the dry thing had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 20nm. Next, after applying to the glass plate the titanium oxide suspension which obtained by carrying out the aforementioned hydrothermal processing using the doctor blade and air-drying it, it calcinated at the temperature of 450 degrees C for 3 hours, and the titanium oxide film (an anatase crystal, transparence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the glass plate (base material) and this was observed with the optical microscope. moreover, this titanium oxide film -- thickness -- 6 micrometers -- it is -- 1cm² and the specific surface area per 1 micrometer of thickness of base materials -- 80-100cm² it was .

[0043] According to the method indicated in the example 7 example 6, titanyl sulfate was understood an added water part, and the titanium oxide particle was obtained. (In addition, a part of obtained titanium oxide particle was extracted, filtered and washed, the dry thing had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 5nm.) Water is distributed and it is TiO_2 , after filtering and washing the titanium oxide particle obtained by doing in this way. It considered as the suspension of 250 g/l on criteria. Subsequently, after adding nitric-acid solution to this suspension and setting pH of this suspension to 1.2, it put into the autoclave, and it was performed at the temperature of 150 degrees C, and hydrothermal processing was performed under maximum vapor tension for 13 hours. (In addition, a part of obtained titanium oxide suspension was extracted, filtered and washed, the dry thing had the anatase crystal as a result of the X diffraction, and the particle diameter was 13nm.) Next, TiO_2 in the titanium oxide suspension which obtained by carrying out the aforementioned hydrothermal processing To criteria, 40 % of the weight (average molecular weight 20000) of polyethylene glycols was added to titanium oxide suspension, and it heated in temperature of 60 degrees C. Subsequently, after applying this suspension to the glass plate like the example 6 and air-drying it, it calcinated and the titanium oxide film (an anatase crystal, transparence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the glass plate (base material) and this was observed with the optical microscope. moreover, this titanium oxide film -- thickness -- 7.5 micrometers -- it is -- 1cm² and the specific surface area per 1 micrometer of thickness of base materials -- 100-120cm² it was .

[0044] Water is added to the titanium oxide suspension after the hydrothermal processing obtained according to the method indicated in the example 8 example 7, and it is TiO_2 . It considered as the concentration of 12 g/l on criteria. After putting [200ml / of this suspension] in hollow glass-bead (three em company make, B28/750) 10g of marketing, moisture was removed by the evaporator. The obtained product was dried at the temperature of 100 degrees C for 2 hours, subsequently, it calcinated at the temperature of 300 degrees C for 1 hour, and the titanium oxide film (an anatase crystal, transparence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the hollow glass bead (base material) and this was observed with the optical microscope.

[0045] In example 9 example 8, except having replaced with the hollow glass bead and having used the solid glass bead (the Toshiba Ballotini Co., Ltd. make, GB503M), it processed like the example 8 and the titanium oxide film (an anatase crystal, transparence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the solid glass bead (base material) and this was observed with the optical microscope.

[0046] In example 10 example 8, except having replaced with the hollow glass bead and having used the

honeycomb-structure object made from ceramics (the NGK Insulators, Ltd. make, tradename honey SERAMU), it processed like the example 8 and the titanium oxide film (an anatase crystal, transperence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the honeycomb-structure object (base material) and this was observed with the optical microscope.

[0047] Filtration and washing were performed, after adding the sodium hydroxide to the example 11 acid titania sol (the Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. make, CS-N, an anatase crystal, titanium oxide particle of 6nm of particle diameters) and adjusting to pH 7. Water is added to the obtained ** cake and it is TiO_2 . Titanium oxide particle suspension was prepared so that it might convert and might become in 1. and 100g /, subsequently to this suspension, after adding the sodium hydroxide and adjusting to pH 10, it put into the autoclave and hydrothermal processing was performed under 3-hour maximum vapor tension at the temperature of 150 degrees C. Next, the nitric acid was added to the titanium oxide suspension after the aforementioned hydrothermal processing (an anatase crystal, 18nm of particle diameters), it neutralized to pH 7, and filtration and rinsing were performed. Water is further added to the obtained titanium oxide cake, and it is TiO_2 . Titanium oxide suspension was prepared so that it might convert and might become 500 g/l, and subsequently, the nitric acid was added and it adjusted to pH 1. It is this suspension 100cm by the spin coater 2 It applied to the glass plate, it calcinated at the temperature of 500 degrees C after dryness for 3 hours, and the titanium oxide film (an anatase crystal, translucence) of this invention was obtained. Most cracks were not accepted, when this titanium oxide film had fixed firmly on the glass plate (base material) and this was observed with the optical microscope. The thickness of the titanium oxide film of this this invention was 1.0 micrometers. As a result of investigating the catalytic activity of the obtained titanium oxide film by the method of the example 5 aforementioned publication, the acetaldehyde concentration after optical irradiation was 13 ppm. This result showed that the titanium oxide film of this invention was excellent in photocatalyst activity.

[0048]

[Effect of the Invention] this invention method can manufacture simplicity and easily the titanium oxide particle which was excellent in crystallinity and was excellent in an optical property, the photoelectric transfer characteristic, the catalyst property, etc., and is a very useful method on industry. Moreover, by making a base material fix, the titanium oxide particle obtained by this invention method has a big specific surface area, and if there is little generating of a crack and an adhesive property with a base material considers as a good titanium oxide film, it can ** it. The titanium oxide film of this invention is excellent in an optical property, the photoelectric transfer characteristic, the catalyst property, etc., and useful to an optical material, electronic material, photo-electric-translation material, the charge of ornament material, a catalyst, a photocatalyst, a catalyst support, an adsorbent, or a bioreactor. Since especially the titanium oxide film of this invention is excellent in the photocatalyst property and can remove a toxic substance quickness and efficiently using the photocatalyst activity, it is very useful not only as an industrial use way but a deodorization object for home use etc. Furthermore, it can be used for a long period of time, safety is high, and even if the titanium oxide film of this invention has the wide range of the toxic substance which can be adapted and it discards it further, in order that it may not soil environment, it is industrial very useful. Furthermore, it is a useful method that the manufacture method of this invention can make base materials, such as glass, a metal, ceramics, and plastics, fix a titanium oxide film simply, and the titanium oxide film of the stable quality can moreover be manufactured etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the titanium oxide film which the crystal growth of the titanium oxide particle is carried out, and obtains a titanium oxide particle, applies the obtained titanium oxide particle to a base material, and is characterized by calcinating the applied base material and making a particle fix on a base material.

[Claim 2] The manufacture method of a titanium oxide film according to claim 1 that the mean particle diameter of a titanium oxide particle is 10-100nm.

[Claim 3] The manufacture method of a titanium oxide film according to claim 1 of applying to a base material the titanium oxide particle which heated the particle of titanium oxide at the temperature of 200-600 degrees C, was made carrying out the crystal growth of this particle, obtained the titanium oxide particle, and was subsequently obtained, calcinating the applied base material at the temperature more than the heating temperature at the time of growth, and making a particle fix on this base material.

[Claim 4] The manufacture method of the titanium oxide film according to claim 1 to which hydrothermal processing of the titanium oxide particle is carried out at the temperature of 100 degrees C or more, and the crystal growth of this particle is carried out.

[Claim 5] The manufacture method of the titanium oxide film according to claim 1 to which pH of the suspension of a titanium oxide particle is adjusted to 4 or less and 9 or more, hydrothermal processing of this suspension is carried out at the temperature of 100 degrees C or more, and the crystal growth of this titanium oxide particle is subsequently carried out.

[Claim 6] The manufacture method of the titanium oxide film according to claim 1 to which hydrothermal processing of the titanium oxide particle containing the rutile type titanium dioxide is carried out at the temperature of 100 degrees C or more, and the crystal growth of this particle is carried out.

[Claim 7] The manufacture method of the titanium oxide film according to claim 1 to which titanyl sulfate is understood an added water part, a titanium oxide particle is obtained, hydrothermal processing of the obtained titanium oxide particle is carried out at the temperature of 100 degrees C or more, and the crystal growth of this particle is subsequently carried out.

[Claim 8] The manufacture method of a titanium oxide film according to claim 1 of applying this suspension to a base material, calcinating subsequently, and making a titanium oxide particle fix on this base material after adjusting pH of the suspension of a titanium oxide particle to 4 or less and 9 or more.

[Claim 9] The manufacture method of the titanium oxide particle which adjusts pH of the suspension of a titanium oxide particle to 4 or less and 9 or more, and is subsequently characterized by carrying out hydrothermal processing of this suspension at the temperature of 100 degrees C or more, and carrying out the crystal growth of this particle.

[Claim 10] The manufacture method of the titanium oxide particle which is characterized by carrying out hydrothermal processing of the titanium oxide particle containing the rutile type titanium dioxide at the temperature of 100 degrees C or more, and carrying out the crystal growth of this particle and which

consists of a rutile type titanium dioxide substantially.

[Claim 11] The manufacture method of the titanium oxide particle which understands titanyl sulfate an added water part, obtains a titanium oxide particle, and is subsequently characterized by carrying out hydrothermal processing of the obtained titanium oxide particle at the temperature of 100 degrees C or more, and carrying out the crystal growth of this particle and which consists of an anatase type titanium dioxide substantially.

[Translation done.]